

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-284313

(43)Date of publication of application : 16.12.1991

(51)Int.Cl.

B01D 39/20

C04B 38/00

F01N 3/02

(21)Application number : 02-086787

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 30.03.1990

(72)Inventor : HAMAGUCHI KUNIKAZU  
KUMAZAWA KAZUHIKO  
ASAMI SEIICHI

## (54) PRODUCTION OF POROUS CERAMIC FILTER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a porous ceramic filter inhibiting a pressure drop by molding starting material for cordierite contg. talc powder and silica powder having a specified particle size distribution into a prescribed shape and sintering the molded body.

CONSTITUTION: Starting material for cordierite contg. talc powder and silica powder is prepd. so as to regulate the amt. of particles of both the powders having  $\geq 150\mu\text{m}$  particle size to  $\leq 3\text{wt.}\%$  of the amt. of the starting material and that of particles having  $\leq 45\mu\text{m}$  particle size to  $\leq 25\text{wt.}\%$ . A prescribed molded body is formed with the starting material and sintered to produce a porous ceramic filter. Since this filter is nearly free from pores of about  $\geq 100\mu\text{m}$  diameter and has pores of about  $10\text{--}50\mu\text{m}$  diameter, capturing efficiency is not reduced and capturing time can be prolonged.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特公平 7 - 3 8 9 3 0

(24) (44) 公告日 平成 7 年 ( 1 9 9 5 ) 5 月 1 日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I  
B01D 39/20 D  
C04B 38/00 304  
F01N 3/02 301

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平 2 - 8 6 7 8 7  
(22) 出願日 平成 2 年 ( 1 9 9 0 ) 3 月 3 0 日  
(65) 公開番号 特開平 3 - 2 8 4 3 1 3  
(43) 公開日 平成 3 年 ( 1 9 9 1 ) 1 2 月 1 6 日

(71) 出願人 9 9 9 9 9 9 9 9 9  
日本碍子株式会社  
愛知県名古屋市長区瑞穂区須田町 2 番 5 6 号  
(72) 発明者 浜口 邦和  
愛知県名古屋市長区瑞穂区竹田町 2 丁目 1 5  
番地  
(72) 発明者 熊澤 和彦  
愛知県名古屋市長区瑞穂区岳見町 1 丁目 3 4  
番地  
(72) 発明者 浅見 誠一  
愛知県岡崎市本宿町字上トコサフ 1 番地  
1 1 0  
(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外 2 名)

審査官 野田 直人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質セラミックフィルタの製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともタルク粉末成分とシリカ粉末成分とを含むコーゼライト化原料を用い、この原料から所定の成形体を成形した後、焼成することにより、多孔質セラミックフィルタを製造するに際して、前記タルク粉末成分とシリカ粉末成分の 150  $\mu$ m 以上の粒子が原料全体の 3 重量%以下となるように、且つそれら両成分の 45  $\mu$ m 以下の粒子が原料全体の 25 重量%以下となるように、前記コーゼライト化原料を調整することを特徴とする多孔質セラミックフィルタの製法。

【発明の詳細な説明】

(技術分野)

本発明は、コーゼライトからなる多孔質セラミックフィルタの製法に係り、特にディーゼル車の排気中に含まれる微粒子 (スート) を捕集するために好適に用いられ

るセラミックフィルタを製造する方法に関するものである。

(背景技術)

近年、多孔質のセラミックフィルタとして、コーゼライトからなるハニカム構造体の隔壁を多孔質構造と為して、そのような隔壁を通過せしめることにより、ガス等の流体に対してフィルタ機能を持たせた多孔質ハニカムフィルタが種々提案され、例えばディーゼル車から排出される排ガスの微粒子捕集用フィルタ (ディーゼルパーティキュレートフィルタ) として実用されており、大別して、大型車用の高捕集効率タイプのもものと小型車用の低捕集効率タイプのもものとが、それぞれの用途に応じて使い分けられている。

そして、そのような多孔質ハニカムフィルタのフィルタ性能を改善するために、特開昭 61 - 129015 号広報では、

フィルタ隔壁の表面に存在する細孔に関して、それら細孔を、孔径:5~40 $\mu$ mの小孔と、孔径:40~100 $\mu$ mの大孔とから構成し、該小孔の数が該大孔の数の5~40倍となるように構成した排出ガス浄化用フィルタが、明らかにされている。また、そのようなフィルタは、成形原料中に発泡剤を混入せしめて所定の成形体を成形し、そしてその得られた成形体を加熱、焼成する際に、かかる発泡剤を発泡せしめることにより、隔壁表面に目的とする細孔を形成することによって、製造されている。

また、特開昭61-54750号広報には、オープンポロシティ（気孔率）と平均細孔径を制御することにより、高捕集効率タイプから低捕集効率タイプまでのフィルタを設計し得ることが明らかにされ、更に特開昭58-70814号広報には、圧力損失（圧損）を下げるために、例えば100 $\mu$ m以上の大気孔を導入すれば良いことが明らかにされている。

ところで、多孔質セラミックフィルタの特性に関して、微粒子の捕集効率、圧力損失、微粒子の捕集時間（捕集開始から一定圧損に到達するまでの時間）の三つが重要とされている。特に、その中でも、捕集効率と圧損は反比例の関係にあり、捕集効率を高くしようとすると、圧損が増大し、捕集時間が短くなるのであり、また圧損を低くすると、捕集時間は長くすることが出来るが、捕集効率が悪化するようになるのである。

而して、フィルタ特性として最も重要なことは、一定以下の圧損で捕集を継続し得る時間、即ち捕集時間が長いことであるが、高捕集効率のフィルタでの捕集時間の延長は、上記の理由により困難と考えられているのである。特に、捕集時間の延長によりフィルタ体積の低下が可能となり、これが、また、耐熱衝撃性の向上にも寄与し得るところから、この捕集時間の延長は燃焼によって再生処理が施されるフィルタ、例えば前述のディーゼルパティキュレートフィルタにとって望まれるところである。

#### （解決課題）

本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、高捕集効率を維持しつつ、捕集時間の延長が可能な、換言すれば圧力損失の上昇を抑制することの出来る、優れた特徴を發揮する多孔質セラミックフィルタを製造することにある。

#### （解決手段）

そして、本発明は、かかる課題解決のために、少なくともタルク粉末成分とシリカ粉末成分を含むコーージェライト化原料を用い、この原料から所定の成形体を成形した後、焼成することにより、多孔質セラミックフィルタを製造するに際して、前記タルク粉末成分とシリカ粉末成分の150 $\mu$ m以上の粒子が原料全体の3重量%以下となるように、且つそれら両成分の45 $\mu$ m以下の粒子が原料全体の25重量%以下となるように、前記コーージェライト化原料を調整することを特徴とするものである。

#### （作用・具体的構成）

このような本発明に従う手法によれば、主結晶相がコーージェライトからなる多孔質セラミックフィルタであって、直径が100 $\mu$ m以上の細孔が少なく、主として、直径が10~50 $\mu$ mの細孔にて構成されるものが有利に得られ、これによって捕集効率を低下することなく、捕集時間を長くすることが出来ることとなるのである。これは、直径が100 $\mu$ m以上の細孔が捕集効率や圧損に大きく影響しており、100 $\mu$ m以上の細孔の増加は大幅な捕集効率の低下となるからである。また、直径が10~50 $\mu$ mの細孔は、微粒子の捕集時間の向上、圧損の低下に大きく寄与し、そのような細孔の増加は微粒子捕集中のフィルタの圧損上昇を抑え、更に微粒子の捕集に有効に作用する。更に、このような10~50 $\mu$ mの細孔の増加は、微粒子捕集フィルタの捕集能力を実質的に向上させるものであり、10 $\mu$ mよりも小さな細孔や100 $\mu$ mよりも大きな細孔の形成を制御し、10~50 $\mu$ mの細孔を増大せしめることにより、高捕集効率（90%以上）を維持したまま、低圧損、捕集時間の長いフィルタの作製が可能となるのである。

なお、このような多孔質セラミックフィルタにおいては、一般に、気孔率が45~60%とされ、また直径が100 $\mu$ m以上の細孔容積は10%以下、好ましくは5%以下とされ、且つ直径が10~50 $\mu$ mの細孔容積は65%以上、好ましくは70%以上とされる。このフィルタの気孔率が45%よりも低くなると、細孔径コントロールを行なっても、全体気孔率が低いために圧力損失が高くなり、微粒子の捕集時間が短くなる虞があり、また60%を越えると、フィルタの強度が低下すると共に、グラファイト等の造孔剤を多量に使用する必要があり、焼成時間の延長等の工数増となる問題を生ずる。

ところで、本発明に従う多孔質セラミックフィルタの製法においては、先ず、タルクや焼タルクの如きタルク粉末成分と、非晶質シリカにて代表されるシリカ粉末成分とを少なくとも含み、これら両成分に、更にカオリン、仮焼カオリン、アルミナ、水酸化アルミニウム等を配合して、目的とするコーージェライト組成、即ちSiO<sub>2</sub>が42~56重量%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が30~45重量%、MgOが12~16重量%となるコーージェライト化原料が調製される。

本発明は、このようなコーージェライト化原料の調製に際して、タルク粉末成分とシリカ粉末成分の150 $\mu$ m以上の粒子がコーージェライト化原料全体の3重量%以下、及びそれらの45 $\mu$ m以下の粒子がコーージェライト化原料全体の25重量%以下となるように、調整するものであって、これにより、90%以上の高捕集効率を維持しつつ、圧力損失の上昇を抑制し、捕集時間の効果的な延長が可能なフィルタを与え得たのである。なお、かかるタルク粉末成分とシリカ粉末成分の150 $\mu$ m以上の粒子が原料全体の1重量%以下及びそれらの45 $\mu$ m以下の粒子が原料全体の20重量%以下となるようにすると、得られるフ

フィルタ中の $100\mu\text{m}$ 以上の細孔量を更に減少せしめ得、且つ $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔量を更に増加させることが出来る。

なお、このように調整されたコーゼライト化原料には、更に、得られるフィルタの気孔率の調整等の目的から、グラファイト等の造孔剤が添加されて混合物とされ、その後この混合物に、従来と同様に可塑性剤や粘結剤等が加えられて可塑性化され、変形可能な押出成形用のパッチとされる。そして、このパッチを用い、ハニカム成形体等の所定形状の成形体に押出成形した後、乾燥し、次いで、その乾燥物を $1380\sim 1440^\circ\text{C}$ の温度で焼成することにより、目的とする多孔質セラミックフィルタが製造され得るのである。

ところで、コーゼライト化反応の焼成過程において得られるフィルタにおける細孔形成は、主にタルクや焼タルクの如きタルク粉末成分や非晶質シリカの如きシリカ粉末成分等の形骸によるものであり、中でも、シリカ粉末成分は、他の原料に比べて高温まで安定的に存在し、 $1350^\circ\text{C}$ 以上で熔融拡散するために、非晶質シリカで代表されるシリカ粉末成分の使用は、他原料に比べ、それによって形成される細孔径のコントロールが容易であり、原料粒子に相当する大きさの均一な細孔を形成する。

より具体的には、かかる細孔形成は、タルク粉末成分やシリカ粉末成分の他にも、造孔剤等の形骸によっても行なわれるものであるが、その過程は、先ず、 $1000^\circ\text{C}$ 前後でグラファイト等の造孔剤の燃焼、焼失が惹起され、次にタルク粉末成分が反応し、約 $1280^\circ\text{C}$ 以上で液相のコーゼライト化反応を生じ、タルク粉末成分の形骸が細孔となるが、その後の反応で、かかる形骸は縮小される。更に、シリカ粉末成分は、 $1350^\circ\text{C}$ 以上の高温で熔融拡散して、細孔を形成する。従って、フィルタ中に形成される細孔は、最後に形骸を与えるシリカ粉末成分において、その粒度に対応する大きさに相当するものとなり、以て均一な細孔を形成することとなるのである。なお、 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔を形成するシリカ粉末成分の粒度は、特に、平均粒径が $30\sim 50\mu\text{m}$ のものが適当である。

また、ディーゼルバティキュレートフィルタの如き多孔質セラミックフィルタにあっては、その低熱膨張化、耐熱衝撃性の向上は重要である。即ち、そのようなフィルタは、捕集作業中に一定圧損に到達した時点で、堆積した微粒子（スス）を燃焼せしめる再生処理が施されることとなるが、その時、微粒子燃焼によるフィルタ内の温度差によりクラック発生等の問題が惹起され、そのために、そのようなフィルタの低熱膨張化や耐熱衝撃性の向上が課題とされているのである。而して、コーゼライトからなる多孔質セラミックフィルタでは、微粒子の捕集効率、圧損、捕集時間の関係から、細孔径が大きく、気孔率の大きいフィルタが望まれるが、コーゼライト材質では生原料系の場合、コーゼライト化原料を粗粒にする必要があり、このため、低熱膨張化は困難であつ

たのである。

ところで、前述のように、細孔分布の制御に関連し、 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔の増大には、平均粒径が $30\sim 50\mu\text{m}$ のシリカ粉末成分（非晶質シリカ）の導入が効果的であるが、タルク粉末成分で $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔を増大させるためには、平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以上のタルク粉末成分の使用が必要であり、その場合、熱膨張係数が高くなる。このため、本発明においては、有利には、平均粒径が $80\mu\text{m}$ 以下のタルク粉末成分を使用する一方、 $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔増加手段として、平均粒径が $30\sim 50\mu\text{m}$ のシリカ粉末成分の使用が推奨されるのである。即ち、平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以上のタルク粉末成分を使用すると、熱膨張が大幅に上昇するところから、これを抑制するために、出来るだけ微粒のタルク粉末成分を使用する一方、非晶質シリカにて代表されるシリカ粉末成分により $10\sim 50\mu\text{m}$ の細孔を形成させるものである。その結果、ハニカム構造体からなるフィルタの場合において、熱膨張係数がA軸で0.8以下、B軸で1.4以下が実現され得るのであり、また耐熱衝撃性に関しても、 $118\text{mm}\phi$ （外径） $\times 150\text{mm}$ （高さ）のサイズにおいて、 $850^\circ\text{C}$ 以上の特性を得ることが出来るのである。

要するに、コーゼライト材質のセラミックフィルタの熱膨張は、タルク原料の粒度に大きく影響され、ディーゼルバティキュレートフィルタの如く、大気孔径を要求されるものでは、必然的に粗粒タルク原料を使用する必要があり、それ故に、その熱膨張は高いものであった。これに対して、本発明においては、従来の使用レベル以上の粗粒のシリカ粉末成分（非晶質シリカ）を用いて大気孔径の形成を行ない、出来るだけ微粒のタルク粉末成分を使用することによって、その低熱膨張化を図るものである。このため、特に本発明においては、平均粒径が $30\sim 50\mu\text{m}$ の粗粒のシリカ粉末成分を導入することにより、微粒タルク粉末成分の使用を可能と為し、以て効果的な細孔径のコントロールを図り得るようにしたのである。

そして、このようにして調整されたコーゼライト化原料を用い、常法に従って、ハニカム構造体等の所定形状の成形体を成形した後、焼成することにより、例えば第1図（a）及び（b）に示される如き構造の多孔質セラミックハニカム構造体1が形成される。なお、第1図（a）はかかるハニカム構造体1の正面図であり、第1図（b）はその一部切欠側面図であるが、それらの図から明らかなように、多孔質セラミックハニカム構造体1は、多孔質セラミック隔壁3と多数の貫通孔2とから構成されている。そして、その後、得られた多孔質セラミックハニカム構造体1の端面が、第2図（a）及び（b）にその正面図及び一部切欠側面図として示されるように、従来と同様に、封じ材4により目封じされ、以て目的とする多孔質セラミックハニカムフィルタ5が製作されるのである。

## (実施例)

以下に、本発明を更に具体的に明らかにするために、本発明の幾つかの実施例を示すが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等制限的に解釈されるものではないことは、言うまでもないところである。

なお、本発明は、上述した本発明の具体的な説明並びに以下の実施例の他にも、各種の態様において実施され得るものであり、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて実施され得る種々なる態様のものが、何れも、本発明の範疇に属するものと、理解されるべきである。

## 実施例 1

下記第 1 表に示される化学分析値及び粒度の原料を、下記第 2 表 (I), (II) に示される如き No. 1~37 のバッチに調合し、原料 100 重量部に対し、メチルセルローズ 4.0 重量部及び添加水を加え、混練し、押出成形可能な

第

の押出成形法により、リップ厚:430 $\mu$ m、セル数:16個/ $\text{cm}^2$ を有する直径:118mm、高さ:152mmの円筒形ハニカム構造体を成形した。そして、それぞれのバッチによるハニカム構造体を、乾燥した後、下記第 2 表 (I), (II) に示される焼成条件にて焼成した。

かくして得られた焼結体について、それぞれ、その特性として、40~800℃の熱膨張係数、気孔率、100 $\mu$ m以上の細孔量、10~50 $\mu$ mの細孔量、コーゼライト結晶量、耐熱衝撃温度の評価を実施した。また、焼結したハニカム構造体の端面を、第 2 図 (a) 及び (b) の如く、封じ材 (4) により目封じして、フィルタと為し、そのフィルタ特性として、初期圧損、捕集効率、捕集時間の評価を実施した。以上の評価結果を、併わせて下記第 3 表 (I) 及び (II) に示す。また、第 3 図に、捕集効率 90% 以上のバッチについて、捕集時間と 10~50 $\mu$ m の細孔量との関係をプロットして、示す。

1

表

	粒度(wt%)			化学組成(wt%)						
	+150 $\mu$ m	-45 $\mu$ m	平均粒径( $\mu$ m)	lg. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
タルク①	0	85	20	5.6	60.2	1.4	30.4	—	1.0	0.6
タルク②	0.5	60	40	5.5	60.2	1.3	30.5	—	1.0	0.5
タルク③	1.0	40	60	5.1	59.9	1.5	30.9	—	1.0	0.5
タルク④	6.0	20	80	5.5	59.7	1.2	30.6	—	1.1	0.6
タルク⑤	30.0	5	120	5.7	60.4	1.2	30.4	—	1.5	0.7
焼タルク①	1.0	40	50	0.5	63.5	1.5	32.7	—	1.0	0.8
焼タルク②	1.0	60	40	0.5	63.5	1.5	32.7	—	1.0	0.8
カオリン	0	98	9	13.9	45.5	38.8	—	0.8	0.3	0.2
仮焼カオリン	0	100	2	0.6	53.1	45.1	—	0.9	0.4	0.2
アルミナ	0	100	2	0.3	—	99.5	—	—	—	0.2
水酸化アルミニウム	0	100	2	34.5	—	65.0	—	—	—	0.2
シリカ①	0.5	90	15	0.1	99.7	0.1	—	—	—	—
シリカ②	1.0	60	30	0.1	99.7	0.1	—	—	—	—
シリカ③	3.0	40	50	0.1	99.7	0.1	—	—	—	—
シリカ④	5.0	20	70	0.1	99.7	0.1	—	—	—	—
造孔剤	0.2	55	40	99.7	—	—	—	—	0.2	—

## 註) 粒度測定条件

- ① +150 $\mu$ m量はJIS標準篩(湿式)により測定した。
- ② タルクの-45 $\mu$ m量及び平均粒径は、JIS標準篩(乾式)により測定した。
- ③ その他原料の-45 $\mu$ m量、平均粒径は、レーザー回折法により測定した。

第 2 表

パ テ ン ト No	コーゼライト化原料調合割合 (wt%)							造孔剤 外配 (wt%)	コーゼライト化原料中 のタルク、焼タルク、シリ カの原料粒子量 (wt%)			原料平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		焼成条件		
	タルク (使用粉末)	焼タルク (使用粉末)	カオリ ン	焼カオリ ン	アル ミナ	水酸化アル ミニウム	シリカ (使用粉末)		+150 $\mu\text{m}$	−45 $\mu\text{m}$	タルク原 料	シリカ	昇温速度 <sup>※</sup> ( $^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ )	最高温 度( $^{\circ}\text{C}$ )	保持時 間(hr)	
1	30.0(Ⓐ)	10.0(Ⓐ)	14.0	9.0	12.5	14.5	10.0(Ⓐ)	20.0	0.2	38.5	28	15	50	1430	4	
2	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓑ)	〃	0.2	35.5	〃	30	〃	〃	〃	
3	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓒ)	〃	0.4	33.5	〃	50	〃	〃	〃	
4	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓓ)	〃	0.6	31.5	〃	70	〃	〃	〃	
5	30.0(Ⓑ)	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓐ)	〃	0.3	29.5	43	15	〃	〃	〃	
6	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓑ)	〃	0.4	26.5	〃	30	〃	〃	〃	
7	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓒ)	〃	0.6	24.5	〃	50	〃	〃	〃	
8	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓓ)	〃	0.8	22.5	〃	70	〃	〃	〃	
9	30.0(Ⓒ)	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓐ)	〃	0.5	25.0	58	15	〃	〃	〃	
10	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓑ)	〃	0.5	22.0	〃	30	〃	〃	〃	
11	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓒ)	〃	0.7	20.0	〃	50	〃	〃	〃	
12	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓓ)	〃	0.9	18.0	〃	70	〃	〃	〃	
13	30.0(Ⓓ)	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓐ)	〃	2.0	19.0	73	15	〃	〃	〃	
14	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓑ)	〃	2.0	16.0	〃	30	〃	〃	〃	
15	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓒ)	〃	2.2	14.0	〃	50	〃	〃	〃	
16	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓓ)	〃	2.3	12.0	〃	70	〃	〃	〃	
17	30.0(Ⓔ)	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓐ)	〃	9.2	14.5	103	15	〃	〃	〃	
18	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓑ)	〃	9.2	11.5	〃	30	〃	〃	〃	
19	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃(Ⓒ)	〃	9.4	9.5	〃	50	〃	〃	〃	

バッチ No.	コーゼライト化原料調合割合 (wt%)								造孔剤 外配 (wt%)	コーゼライト化原料中 のタルク、焼タルク、シリ カの原料粒子量 (wt%)		原料平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		焼成条件		
	タルク (使用粉末)	焼タルク (使用粉末)	カオリ ン	焼カオリ ン	アル ミナ	水酸化アル ミニウム	シリカ (使用粉末)	+150 $\mu\text{m}$		タルク原 料	シリカ	昇温速度 <sup>*)</sup> ( $^{\circ}\text{C}/\text{Hr}$ )	最高温 度( $^{\circ}\text{C}$ )	保持時 間(Hr)		
								-45 $\mu\text{m}$							7.5	
20	30.0(E)	10.0(A)	14.0	9.0	12.5	14.5	10.0(D)	20.0	9.6	7.5	103	70	50	1430	4	
21	40.0(C)	-	15.0	-	18.0	12.0	”(A) ”	30.0	0.5	25.2	80	15	40	1410	6	
22	”	-	”	-	”	”	”(B) ”	”	0.6	25.0	”	30	”	”	”	
23	”	-	”	-	”	”	”(C) ”	”	0.9	22.0	”	50	”	”	”	
24	”	-	”	-	”	”	”(D) ”	”	1.2	19.0	”	70	”	”	”	
25	40.0(D)	-	”	-	”	”	”(A) ”	”	2.5	21.5	80	15	”	”	”	
26	”	-	”	-	”	”	”(B) ”	”	2.6	17.0	”	30	”	”	”	
27	”	-	”	-	”	”	”(C) ”	”	2.9	14.0	”	50	”	”	”	
28	”	-	”	-	”	”	”(D) ”	”	3.2	11.0	”	70	”	”	”	
29	30.0(C)	10.0(B)	14.0	9.0	12.5	14.5	”(B) ”	10.0	0.5	24.0	55	30	60	1420	5	
30	”(D) ”	”	”	”	”	”	”	”	2.0	18.0	70	30	”	”	”	
31	”(C) ”	”	”	”	”	”	”	30.0	0.5	24.0	55	30	”	”	”	
32	”(D) ”	”	”	”	”	”	”	”	2.0	18.0	70	30	”	”	”	
33	”(A) ”	”	30.0	12.0	9.0	9.0	-	20.0	0.1	31.5	25	-	50	1430	4	
34	”(B) ”	”	”	”	”	”	-	”	0.3	23	40	-	”	”	”	
35	”(C) ”	”	”	”	”	”	-	”	0.4	18.0	55	-	”	”	”	
36	”(D) ”	”	”	”	”	”	-	”	1.9	12.0	70	-	”	”	”	
37	”(E) ”	”	”	”	”	”	-	”	9.1	7.5	100	-	”	”	”	

\*1: 1100~1350 $^{\circ}\text{C}$ での平均昇温速度

第 3 表

パッチ No.	焼結体の特性					耐熱衝撃 温度 <sup>*4</sup> (℃)	フィルタ特性		
	(A軸/B軸)熱 膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	気孔 率 <sup>*1</sup> (%)	100 $\mu\text{m}$ 以上 の細孔量 <sup>*2</sup> (%)	10 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ の細孔量 <sup>*2</sup> (%)	コージェライ トの結晶量 <sup>*3</sup> (%)		初期圧損 <sup>*5</sup> ( $\text{mmH}_2\text{O}$ )	捕集効 率 <sup>*6</sup> (%)	捕集時 間 <sup>*7</sup> (min)
1	0.51/0.86	52	3.0	45.0	94	900	135	98	6
2	0.53/0.90	52	3.0	47.3	94	900	136	98	7
3	0.55/0.92	53	4.3	51.5	93	900	130	97	7
4	0.78/1.25	53	5.2	53.0	94	800	131	97	7
5	0.53/0.91	52	3.3	52.0	93	900	130	97	7
6	0.65/0.95	52	4.8	63.5	93	850	125	97	8
7	0.70/1.02	53	3.9	65.1	93	800	120	97	13
8	0.90/1.25	53	10.1	63.2	92	750	110	88	20
9	0.50/0.90	52	3.0	52.0	92	900	120	98	11
10	0.55/0.93	52	3.0	69.5	92	900	110	98	15
11	0.53/1.01	53	3.5	73.1	92	900	105	97	20
12	0.65/1.20	53	11.2	63.1	92	850	95	88	25
13	0.55/1.15	52	5.2	55.0	92	850	110	90	15
14	0.59/1.19	52	6.0	72.1	93	850	103	90	20
15	0.65/1.18	50	8.1	74.1	92	850	101	90	26
16	0.81/1.41	52	11.1	63.2	92	800	95	88	30
17	0.95/1.48	50	17.1	62.1	92	750	98	65	25
18	1.15/1.51	48	16.1	63.2	91	700	97	62	26
19	1.25/1.55	49	19.9	63.1	92	650	96	58	28
20	1.30/1.59	50	22.1	57.0	91	650	95	45	40
21	0.52/0.85	59	2.9	51.5	90	900	115	98	15
22	0.50/0.92	58	3.4	65.0	91	900	110	96	20
23	0.65/1.10	58	4.5	68.1	92	850	105	97	27
24	0.82/1.45	60	12.3	58.2	91	750	95	82	35
25	0.62/1.25	60	6.1	58.1	92	850	115	91	17
26	0.75/1.30	60	7.0	70.1	92	800	105	91	24
27	0.80/1.40	59	10.0	73.1	92	800	100	90	30
28	1.01/1.45	59	15.1	51.5	92	700	93	43	40
29	0.59/1.05	45	3.1	66.5	93	850	120	97	12
30	0.72/1.15	46	6.5	72.1	90	800	110	90	18
31	0.58/1.07	60	3.2	68.1	93	850	110	95	25
32	0.75/1.18	59	7.5	70.9	91	800	100	91	31
33	0.65/0.98	49	4.5	57.5	92	850	140	99	4
34	0.75/1.12	50	5.2	58.3	92	850	135	97	5



バッチNo.	焼結体の特性					耐熱衝撃温度 <sup>*4</sup> (°C)	フィルタ特性		
	(A軸/B軸)熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	気孔率 <sup>*1</sup> (%)	100 $\mu\text{m}$ 以上の細孔量 <sup>*2</sup> (%)	10 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ の細孔量 <sup>*2</sup> (%)	コーゼライトの結晶量 <sup>*3</sup> (%)		初期圧損 <sup>*5</sup> ( $\text{mmH}_2\text{O}$ )	捕集効率 <sup>*6</sup> (%)	捕集時間 <sup>*7</sup> (min)
35	0.84/1.26	49	5.2	58.2	92	750	125	96	6
36	1.15/1.45	48	9.8	60.9	92	700	120	75	18
37	1.43/1.59	46	15.0	60.7	91	650	95	50	25

\*1: 水銀圧入法、細孔容積換算値(コーゼライト真比重を2.52とした)

\*2: 水銀圧入法

\*3: X線回折、ZnO内部標準による定量値

\*4: 電気炉1Hr加熱後、取出放冷による破壊安全温度

\*5: 常温(20°C)58 $\text{mm}\phi$ , 1 $\text{Nm}^3/\text{min}$

\*6: ガス温200°C, スート量13g/Hr, 2, 4 $\text{Nm}^3/\text{min}$ の流量を流し、圧損600 $\text{mmH}_2\text{O}$ , 1200 $\text{mmH}_2\text{O}$ , 1800 $\text{mmH}_2\text{O}$ , 2400 $\text{mmH}_2\text{O}$ , 3000 $\text{mmH}_2\text{O}$ における捕集効率の平均値

\*7: ガス温200°C, スート量13g/Hr, 2, 4 $\text{Nm}^3/\text{min}$ の流量を流し、圧損1600 $\text{mmH}_2\text{O}$ に達するまでの時間

かかる第3表の結果から明らかなように、バッチNo.1, 2, 3, 4, 5, 6, 21及び33は、 $-45\mu\text{m}$ の粒子量が多く、10 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ の大きさの細孔の量が少ないために、捕集時間が短いことが認められる。また、バッチNo.17, 18, 19, 20, 28及び37は、 $+150\mu\text{m}$ の粒子量が多く、そのために100 $\mu\text{m}$ 以上の大きさの細孔量が増大して、捕集効率が低下している。更に、バッチNo.33, 34, 35, 36及び37は、熔融シリカ未使用のために10 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ の大きさの細孔量が少なく、捕集時間が短いことが認められる。

これに対して、バッチNo.7, 10, 11, 14, 15, 22, 23, 26, 27, 29, 30, 31及び32は、 $+150\mu\text{m}$ の粒子量や $-45\mu\text{m}$ の粒子量が少なく、また熔融シリカの平均粒径も30 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ 程度となっているために、捕集効率や捕集時間において著しく優れ、また熱膨張係数も小さく、耐熱衝撃温度も850°C以上に達していることが認められる。なお、バッチNo.9, 13, 17, 21及び25は、熔融シリカの平均粒径が15 $\mu\text{m}$ のため、10 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ の大きさの細孔量が少なく、捕集時間の延長効果がやや不十分となっており、また、バッチNo.8, 12, 16及び24は、熔融シリカの平均粒径が70 $\mu\text{m}$ のために、 $+100\mu\text{m}$ 以上の細孔量が増加し、捕集効率がやや低下し、熱膨張係数も上昇傾向にあることが認められる。

#### 実施例2

実施例1においてそれぞれ調整された本発明に従うバッチNo.11及び比較例であるバッチNo.35のものをを用い、公知の押出成形法により、リブ厚:430 $\mu\text{m}$ 、セル数:16個/ $\text{cm}^2$ を有する直径:229 $\text{mm}$ 、高さ:305 $\text{mm}$ の円筒形ハニカム構造体を成形した。次いで、このハニカム構造体を乾燥した後、昇温速度:40°C/Hr、最高温度:1420°C、保持時間:5時間の焼成条件にて焼成し、目的とするハニカム構造体の焼結体を得た。

そして、この得られた2種の焼結体について、実施例1と同様にして、40 $\sim$ 800°Cの熱膨張係数、気孔率、100 $\mu\text{m}$

m以上の細孔量、10 $\sim$ 50 $\mu\text{m}$ の細孔量、コーゼライト結晶量、の評価をそれぞれ実施し、その結果を、下記第4表に示した。

また、かくして得られたハニカム構造体の焼結体の端面を、第2図(a)及び(b)に示される如く、封じ材により目封じして、多孔質セラミックハニカムフィルタを作製し、そのフィルタ特性として、初期圧損、捕集効率、捕集時間及び微粒子(スート)堆積後の再生燃焼における破壊温度を評価し、その結果を、下記第4表に併せ示した。

第 4 表

バッチNo.			11	35
焼結 体の 特性	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}/40\sim 800^{\circ}\text{C}$ )	A軸	0.52	0.82
		B軸	1.01	1.31
	気孔率*1 (%)		52	49
	細孔量** (%)	+100 $\mu\text{m}$	3.2	5.2
		10~50 $\mu\text{m}$	73.5	58.7
	コーゼライト結晶量*3		92	92
フィルタ 特性	初期圧損 ( $\text{mmH}_2\text{O}$ )*4	125	133	
	捕集効率 (%)*5	95	95	
	捕集時間 (min)*6	500	250	
	再生時破壊温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )*7	950	850	

\*1: 水銀圧入法、細孔容積換算値(コーゼライト真比重を2.52とした)

\*2: 水銀圧入法

\*3: X線回折、ZnO内部標準による定量値

\*4: 常温(20°C), 215 $\text{mm}\phi$ , 8 $\text{Nm}^3/\text{min}$

\*5: ガス温200°C, スート量13g/Hr, 9 $\text{Nm}^3/\text{min}$ の流量を流し、圧損1000 $\text{mmH}_2\text{O}$ , 1500 $\text{mmH}_2\text{O}$ , 2000 $\text{mmH}_2\text{O}$ , 2500 $\text{mmH}_2\text{O}$ ,

における捕集効率の平均値

\*6:ガス温200℃、スート量13g/Hr,  $9\text{Nm}^3/\text{min}$ の流量を流し、圧損1600mmH<sub>2</sub>Oに達するまでの時間

\*7:スート量120g/Hr, 流量 $9\text{Nm}^3/\text{min}$ により、スート堆積後、再生ガス温600℃、流量 $1.5\text{Nm}^3/\text{min}$ でのスート再生破壊温度

かかる第4表の結果から明らかなように、本発明に従うNo.11のバッチを用いたものにあつては、高捕集効率にて長時間の捕集時間を実現することが出来、また熱膨張係数が小さく、再生時の破壊温度を高めることが出来た。

(発明の効果)

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、細孔分布の制御された多孔質セラミックフィルタを有利に得ることが出来、それによって、高捕集効率を維持しつつ、圧力損失の上昇を抑制し、以て捕集時間の延長を可

能ならしめた多孔質セラミックフィルタを実現し得たのであり、特にディーゼルバティキュレートフィルタとして有利に用い得ることとなったのである。

【図面の簡単な説明】

第1図(a)及び(b)は、それぞれ、多孔質セラミックハニカム構造体の一例を示す正面図及び一部切欠側面図であり、第2図(a)及び(b)は、それぞれ、多孔質セラミックハニカムフィルタの一例を示す正面図及び一部切欠側面図である。また、第3図は、実施例1における捕集効率:90%以上のバッチについての10~50 $\mu\text{m}$ の細孔量と捕集時間との関係を示すグラフである。

1:多孔質セラミックハニカム構造体

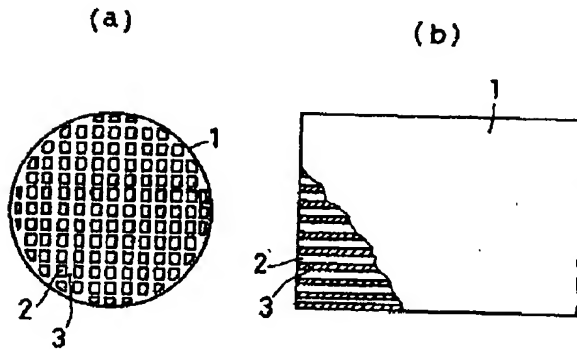
2:貫通孔

3:多孔質セラミック隔壁

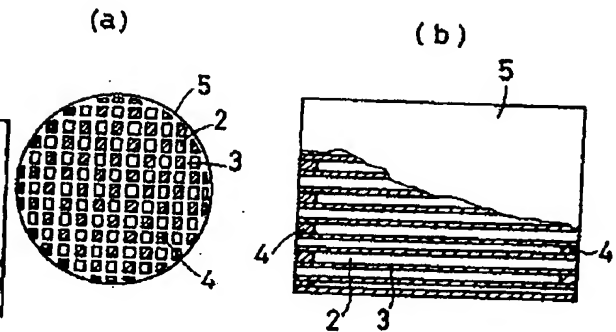
4:封じ材

5:多孔質セラミックハニカムフィルタ

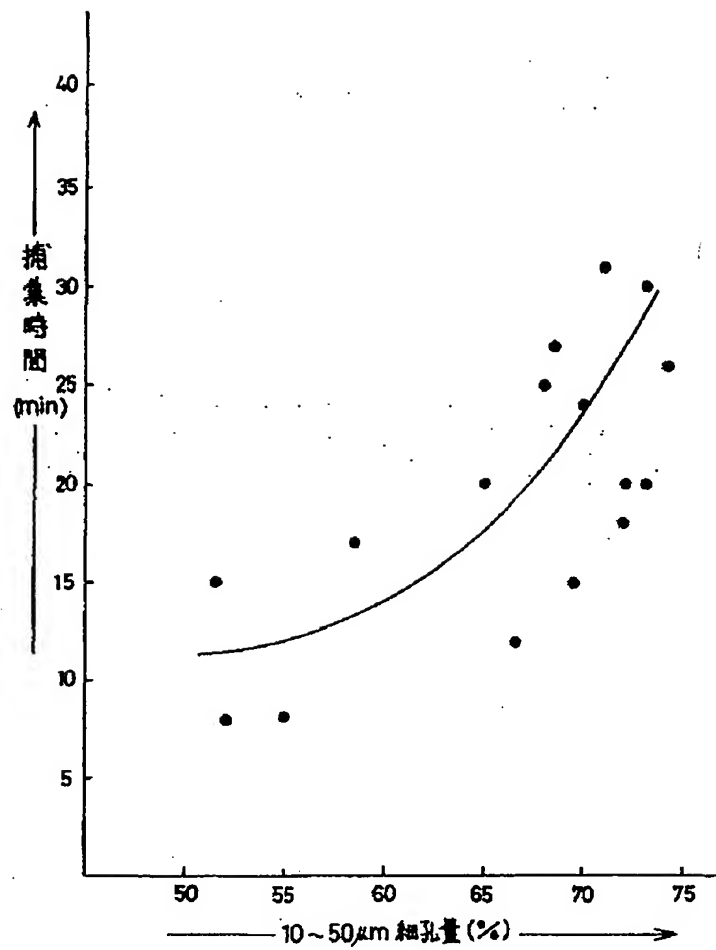
【第1図】



【第2図】



【第 3 図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 2-52015 (JP, A)  
特開平 1-224282 (JP, A)  
特開平 2-83277 (JP, A)